

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-037576

(43)Date of publication of application : 07.02.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/36

H01M 10/40

(21)Application number : 05-202661

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 22.07.1993

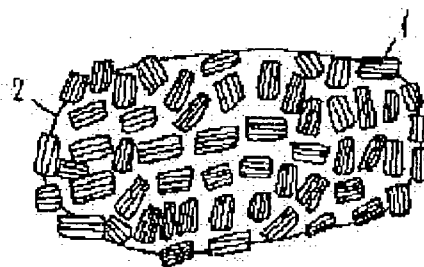
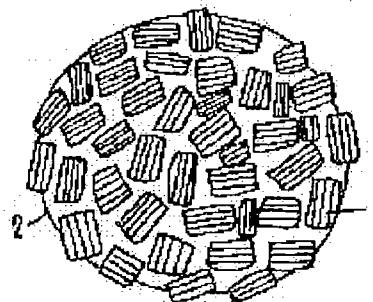
(72)Inventor : INOUE KAORU
OKAMURA KAZUHIRO
YAMAURA JUNICHI
KOBAYASHI SHIGEO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF ITS POSITIVE POLE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive pole active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in charge/discharge efficiency with high capacity by smoothly promoting intercalate/deintercalate reaction of lithium.

CONSTITUTION: In a spherical and almost spherical or elliptical secondary particle 2, a plate-shaped monocrystal grain 1, having a stratified structure of regularly laminating a thin piece, is collected, and in almost or all the plate-shaped crystal grains for constituting a surface part of this secondary particle 2, a stratified structural surface of intercalating/deintercalating lithium is exposed toward the outside of this secondary particle 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3047693

[Date of registration] 24.03.2000

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-37576

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	C		
	4/04	A		
	4/36			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-202661

(22) 出願日 平成5年(1993)7月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 井上 薫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 岡村 一広

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

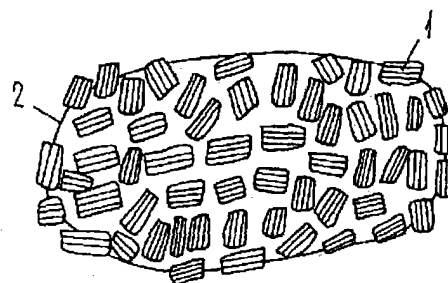
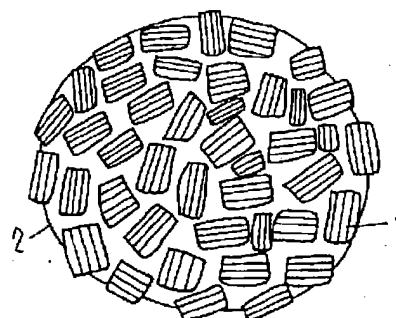
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその正極活物質の製造法

(57) 【要約】

【目的】 リチウムのインターカレート、デインターカレート反応が円滑に進み、高容量で充放電効率に優れた非水電解液二次電池用正極活物質を提供する。

【構成】 薄片が規則的に積層した層状構造を有する板状の単結晶粒が集合した、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状の二次粒子であり、前記二次粒子の表面部分を構成するほとんどあるいはすべての板状結晶粒は、リチウムがインターカレート、デインターカレートする層状構造面が前記二次粒子の外側に向かって露出する。

1...単結晶粒
2...二次粒子



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質が一般式 LiNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウムでありその微小な結晶粒が多数集合して球状、ほぼ球状あるいは楕円体状の二次粒子を形成している正極と、

リチウム、リチウム合金およびリチウムをインターカレート、デインターカレートできる炭素材料のうちのいずれかを用いた負極と、

非水電解液とからなる構成とした非水電解液二次電池。

【請求項 2】 二次粒子の平均粒子径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 正極と、

リチウム、リチウム合金およびリチウムをインターカレート、デインターカレートできる炭素材料のいずれかを用いた負極と、

非水電解液とからなり、

前記正極は、活物質が一般式 LiNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウムであり、

その単結晶粒は層状構造を有する板状であって、前記板状の結晶粒が多数集合した二次粒子の形状は球状、ほぼ球状あるいは楕円体状であるとともに、その少なくとも表面部分を構成するほとんどの板状結晶粒はその層状構造面を外側に向けている非水電解液二次電池。

【請求項 4】 二次粒子の平均粒子径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 3 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 活物質が一般式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.3$) で表わされるニッケルマンガン酸リチウムであり、その微小な単結晶粒が多数集合して球状、ほぼ球状あるいは楕円体状の二次粒子を形成している正極と、

リチウム、リチウム合金およびリチウムをインターカレート、デインターカレートできる炭素材料のうちのいずれかを用いた負極と、

非水電解液とから構成した非水電解液二次電池。

【請求項 6】 二次粒子の平均粒子径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 5 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 正極と、

リチウム、リチウム合金およびリチウムをインターカレート、デインターカレートできる炭素材料のいずれかを用いた負極と、

非水電解液とからなり、

前記正極は、活物質が一般式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.3$) で表わされるニッケルマンガン酸リチウムであり、

その単結晶粒は層状構造を有する板状であって、前記板状の結晶粒が多数集合した二次粒子の形状は球状、ほぼ球状あるいは楕円体状であるとともに、その少なくとも表面部分を構成するほとんどの板状結晶粒はその層状構造面を外側に向けている非水電解液二次電池。

2

【請求項 8】 二次粒子の平均粒子径は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 7 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 ニッケル塩水溶液とアルカリ水溶液との中和反応により析出する水酸化ニッケルの板状単結晶粒を、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状に集合させて二次粒子を形成する工程と、

前記水酸化ニッケルの二次粒子と、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウムおよび酸化リチウムよりなる群から選ばれたいずれかのリチウム化合物とを酸素雰囲気下で熱処理してニッケル酸リチウムを得る工程とからなる非水電解液二次電池の正極活物質の製造法。

【請求項 10】 リチウム化合物は、水酸化リチウムである請求項 9 記載の非水電解液二次電池の正極活物質の製造法。

【請求項 11】 ニッケル塩水溶液とアルカリ水溶液との中和反応により析出する水酸化ニッケルの板状単結晶粒を、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状に集合させて二次粒子を形成する工程と、

前記水酸化ニッケルの二次粒子と、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化マンガンよりなる群から選ばれたいずれかのマンガン化合物と、

水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウムおよび酸化リチウムよりなる群から選ばれたいずれかのリチウム化合物とを酸素雰囲気下で熱処理してニッケル酸リチウムを得る工程とからなる非水電解液二次電池の正極活物質の製造法。

【請求項 12】 マンガン化合物は炭酸マンガンであり、

リチウム化合物は水酸化リチウムである請求項 11 記載の非水電解液二次電池の正極活物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池、特にその正極の活物質材料であるリチウム複合酸化物の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、AV 機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】 上記の要望を満たす正極活物質材料としてリチウムをインターカレート、デインターカレートすることのできる層状化合物、たとえば米国特許第 4302518 号明細書に示されている $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ (ただし $0 \leq x < 1$) や特開平 4-267053 号公報に示されている $\text{LiMM}'\text{O}_2$ (ただし $\text{M} : \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{M}' : \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$) などリチウムと遷移

金属を主体とする複合酸化物が提案されている。

【0004】これらの正極活物質、たとえば一般式 LiNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウムは次のようにして作製されている。

【0005】原材料の水酸化ニッケル (Ni(OH)_2) は所定の濃度の硫酸ニッケルと水酸化ナトリウムとを混合し、これらを攪拌することなく中和反応させてこのときに沈殿析出する Ni(OH)_2 の塊状物を得る。この塊状物を乾燥、固化した後、粉碎してさまざまな粒子形状を有する不定形の Ni(OH)_2 粒子を得る。ついで、この Ni(OH)_2 粒子と水酸化リチウム (LiOH) とを所定の混合比に混合し、これらを酸素雰囲気中で $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で所定時間熱処理して LiNiO_2 を得る。そして、この LiNiO_2 を所定の粒子径になるように粉碎して不定形の LiNiO_2 粒子を得ている。図4にその走査型電子顕微鏡写真を示した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようにして得られる LiNiO_2 粒子では、次のような問題が生じていた。

【0007】すなわち、水酸化ニッケル (Ni(OH)_2) はニッケルイオンと水酸化イオンとが結合した層状の化合物であり、この層状構造の層間部分に熱で溶融したリチウム化合物のリチウムが入り込む反応によりニッケル酸リチウム (LiNiO_2) が生成される。このニッケル酸リチウム (LiNiO_2) の生成に用いられていた水酸化ニッケル (Ni(OH)_2) のこれまでの代表的な粒子構造を図5(A)(B)に示す。

【0008】図5(A)は、この Ni(OH)_2 粒子の倍率1000倍の走査型電子顕微鏡写真(以下、SEM写真)であり、(B)はその粒子表面の部分拡大写真である。

【0009】図5(A)(B)に示したように Ni(OH)_2 粒子は製造条件によって、その単結晶粒が板状で規則正しく積層した層状構造になるまで成長しないで、非常に微細な層状構造をもった単結晶粒がさまざまな方向に核成長することがある。そして、これらの微細な単結晶粒の集合によって、さまざまな形を有する不定形の二次粒子が生成されていた。

【0010】また、この Ni(OH)_2 の二次粒子では、単結晶粒がさまざまな方向に成長するため、単結晶粒の層状構造面が、前記二次粒子の外側に向かって露出することは少なかった。

【0011】したがって、この Ni(OH)_2 粒子を出発材料とした LiNiO_2 粒子では、リチウムがインターカレート、デインターカレートする層状構造面が粒子の外側に向かって露出していないので、電池の充放電時に、正極活物質でリチウムがインターカレート、デインターカレートする反応が効率良く行われなかった。

【0012】したがって、前記の LiNiO_2 やリチウ

ム複合酸化物である LiNiMnO_2 などを正極活物質に用いた場合には、活物質の層間にインターカレートされるリチウムの量が少なく、容量が低いという問題が生じていた。

【0013】本発明は、このような課題を解決するものであり、複合酸化物におけるリチウムのインターカレート、デインターカレート反応が円滑に進み、高容量で充放電効率にも優れた非水電解液二次電池およびそのための正極活物質を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池は、正極活物質を一般式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.3$) で表わされるニッケルマンガン酸リチウムとし、その単結晶粒は、薄片が規則正しく積層した層状構造を有する板状結晶であって、前記板状の結晶粒が多数集合した二次粒子の形状は、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状であるとともに、前記二次粒子の表面部分を構成するほとんどあるいはすべての板状結晶粒は、その層状構造面を外側に向けているものである。

【0015】

【作用】本発明の非水電解液二次電池では、正極活物質である LiNiO_2 または $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.3$) の単結晶粒は、規則正しく配向して積層した板状結晶となっている。

【0016】この板状結晶粒は、これらが集合して二次粒子を形成した際、その二次粒子の形状が、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状になるように、また前記板状結晶の層状構造部分が前記二次粒子の外側すなわち表面に向かって露出するように集合している。

【0017】このように本発明は正極活物質粒子は、リチウムがインターカレート、デインターカレートする単結晶粒の層状構造部分が規則正しく配向して積層した板状構造をなしているとともに、前記層状構造部分は単結晶粒が集合した二次粒子の表面に露出して存在している。このような粒子構造は、活物質にリチウムをインターカレート、デインターカレートさせる反応を進める上で極めて有効である。このため、この正極活物質を用いた電池では、電池の充放電時に正極においてリチウムがインターカレート、デインターカレートする反応が円滑に進み、活物質の充放電効率が高まり、電池容量を増大させることができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0019】(実施例1) 正極活物質として一般式 LiNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウムを用いた場合について説明する。

【0020】最初に、原材料となる水酸化ニッケル (Ni

5

i(OH)₂ 粒子を以下のようにして作製した。攪拌槽内に濃度約1Nの硫酸ニッケル水溶液と濃度約1Nの水酸化ナトリウム水溶液を所定量投入し、これらを攪拌翼を高速回転させることにより攪拌した。溶液は攪拌状態でpHを約11に維持して温度を40℃に保った。

【0021】この攪拌時に硫酸ニッケルと水酸化ナトリウムとの中和反応で沈殿析出した水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)の粒子構造を図1(A)(B)に示す。図1(A)はNi(OH)₂粒子の倍率1000倍のSEM写真であり、(B)はその一部表面の拡大写真である。

【0022】図1(A)(B)に示したように、このNi(OH)₂粒子は、薄片が多数積層した板状結晶からなる単結晶粒が集合して、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状の二次粒子を形成しており、前記二次粒子の表面部分を構成するほとんどあるいはすべての板状結晶粒は、その槽状構造が臨める面が二次粒子の外側に向かって露出している。

【0023】次に、硫酸ニッケルと水酸化ナトリウムとの反応熟成時間を変化させることによって、Ni(OH)₂の粒子径を制御し、平均粒子径がそれぞれ1, 2, 5, 10, 15, 20, 25μmのNi(OH)₂粒子を作製した。

【0024】得られた水酸化ニッケル粒子は水洗した後、デカンテーションにより粒子に残留するアルカリイオンを除去した。

【0025】そして、それぞれの平均粒子径の水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)粒子と、水酸化リチウム(LiOH)とを所定の混合比に混合し、これらを酸素雰囲気中で750℃で20時間熱処理して本発明のニッケル酸リチウム(LiNiO₂)粒子を得た。本発明のLiNiO₂粒子の構造を図2および図3に示す。図2はLiNiO₂粒子の表面状態の拡大モデル図であり、図3はその倍率10000倍のSEM写真である。図2および図3に示したように本発明のLiNiO₂粒子は、原材料であるNi(OH)₂粒子の形状を生かした構造をもち、薄片が積層した板状結晶からなる単結晶粒1が、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状に集合した二次粒子2である。

【0026】また、この二次粒子2の表面部分を構成するほとんどあるいはすべての板状結晶粒1は、リチウムがインターカレート、デインターカレートする反応面である層状構造部分が二次粒子の外側に向いて露出している。

【0027】ついで、このようにして得られた平均粒子径1, 2, 5, 10, 15, 20, 25μmのLiNiO₂を用いて試験極を作製し、LiNiO₂の容量を測定した。

【0028】なお、試験極3は、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)とアセチレンブラック、グラファイトおよびフッ素樹脂系結着剤を重量比100:4:4:7

6

で混合し、これに所定の有機溶媒を加えてペースト状にした後、このペーストをアルミニウム箔の両面に塗布して作製した。

【0029】図6に示したようにこの試験極3をリチウムからなる対極4および参照極5とともにガラス容器6内に収納し、炭酸プロピレン、炭酸エチレンの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解した電解液を用いて簡易セルを構成した。

【0030】そして、この簡易セルを用いて充放電試験を行った。充放電試験は、前記試験極に対する電流密度を0.5mA/cm²として定電流で参照極に対し4.3Vまで充電し、3.0Vまで放電して行った。

【0031】また、水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)粒子として硫酸ニッケルと水酸化ナトリウムとを攪拌せずに中和反応させ、このときに沈殿析出するNi(OH)₂の塊状物を乾燥、固化および粉砕して得た粉末を用い、これを水酸化リチウム(LiOH)とともに本発明と同様の条件で熱処理して図4に示したような不定形のLiNiO₂粒子を作製し、これを従来のLiNiO₂粒子とした。そして、このLiNiO₂粒子を用いてそれ以外は本発明と同様の簡易セルを構成し、上記と同様の充放電試験を各50個につき行った。これらの結果を図7に示す。

【0032】図7に示したよう従来のLiNiO₂粒子に対して本発明のLiNiO₂粒子では、リチウムがインターカレート、デインターカレートする結晶の層状構造部分が、粒子の表面に露出しているため、リチウムのインターカレート、デインターカレート反応が円滑に進み、活物質の充放電容量が増大した。特に平均粒子径が2~20μmの本発明のLiNiO₂粒子では平均150mAh/g以上の高い容量値を示した。図7中、上下幅は容量のバラツキを示す。

【0033】(実施例2)正極活物質として一般式LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂で表わされるニッケルマンガ酸リチウムを用いた場合について説明する。

【0034】原材料となる水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)は実施例1と同様にして作製し、平均粒子径が1, 2, 5, 10, 15, 20, 25μmの水酸化ニッケル粒子を得た。そして、それぞれの平均粒子径の水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)粒子に、水酸化リチウム(LiOH)と炭酸マンガ(MnCO₃)とを所定の混合比に混合し、これらを酸素雰囲気中で750℃で20時間熱処理して本発明のニッケルマンガ酸リチウム(LiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₂)粒子を得た。

【0035】また、水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)粒子として、硫酸ニッケルと水酸化ナトリウムとを攪拌せずに中和反応させ、このときに沈殿析出するNi(OH)₂の塊状物を乾燥、固化した後、これを粉砕した粉末を用い、これを水酸化リチウム(LiOH)および炭酸マンガ(MnCO₃)とともに本発明と同様の条件

で熱処理して不定形の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子を作製し、これを従来の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子とした。

【0036】そして、本発明と従来の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子を用いて実施例1と同様の試験極および簡易セルを各50個構成し、実施例1と同様の充放電試験を行った。この結果を図8に示す。

【0037】図8に示したように従来の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子に対して本発明の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子では、リチウムがインターカレート、デインターカレートする結晶の層状構造部分が粒子表面に露出しているため、リチウムインターカレート、デインターカレート反応が円滑に進み、活物質の充放電容量が大きくなった。特に平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ の本発明の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子では高い容量値を示した。

【0038】ついで、一般式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ で表わされるニッケルマンガン酸リチウムの x の最適範囲を、この正極活物質を用いた円筒形電池の充放電サイクル寿命特性を評価することによって検討した。

【0039】平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の本発明の $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 粒子(ただし、 x は0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)とアセチレンブラック、グラファイトおよびフッ素樹脂系結着剤とを重量比100:4:4:7で混合し、これに所定の有機溶媒を加えてペースト状にした後、この正極合剤をアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後圧延して正極板を作製した。

【0040】負極板は、コークスを 2700°C 程度以上の高温で焼成した炭素材と、フッ素樹脂系結着剤とを重量比100:10で混合し、これをカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にし、このペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して作製した。

【0041】図9にこれらの正、負極板を用いて構成した円筒形電池の縦断面図を示す。電池の構成は帯状の正、負極板それぞれにリードを取りつけ、ポリプロピレン製のセパレータを介して全体を渦巻き状に巻回し、電池ケース内に収納した。電解液にはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものを用い、これを所定量注入し、封口したものを試験電池とした。

【0042】図9において、7は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、8は安全弁を設けた封口板、9は絶縁パッキングを示す。

【0043】また、正極板10および負極板11はセパレータ12を介して渦巻き状に巻回されてケース7内に収納されている。そして上記正極板10からは正極リード13が引き出されて封口板8に接続され、負極板11からは負極リード14が引き出されて電池ケース7の底部に接続されている。

【0044】これらの試験電池を用いて充放電電流10

0mA、充電終止電圧4.1V、充電終止電圧3.0Vの条件下での定電流放電試験を50サイクルまで常温で行った。

【0045】この結果を図10に示す。図10に示したように、 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ におけるMnの置換原子数 x が0.1~0.3の範囲では $x=0$ の LiNiO_2 に比べてサイクル寿命を向上させることができる。しかし、 x が0.4になると活物質内でリチウムのインターカレート、デインターカレート反応に有効な合金相が減少するため、結果的に活物質の容量が小さくなり、サイクル寿命特性が低下した。

【0046】したがって、本発明の $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の x の範囲は、 $0 < x < 0.3$ であることが好ましい。

【0047】また、本発明の一般式 LiNiO_2 および $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ただし $0 < x < 0.3$)で表わされる正極活物質粒子では、図7および図8に示したように、従来の正極活物質粒子に比べて上下幅で示した容量のバラツキが少なかった。

【0048】これは、従来の正極活物質粒子では、単結晶粒の層状構造の配向性が不均一であり、粒子形状も不定形で粒子径の制御も難しいのに対して、本発明の正極活物質粒子では単結晶粒の層状構造の配向性が均一で、粒子形状や粒子径の制御が容易であることによると考えられる。

【0049】なお、本実施例では、リチウム化合物として水酸化リチウムを用いたが、これ以外に硝酸リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムのいずれかであれば同様の効果が得られる。

【0050】また、マンガン化合物としては炭酸マンガンを以外に硝酸マンガ、酸化マンガンのいずれかであれば同様の効果が得られる。

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明の非水電解液二次電池は、正極活物質を一般式 LiNiO_2 で表わされるニッケル酸リチウムまたは $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 0.3$)で表わされるニッケルマンガン酸リチウムとし、その単結晶粒は層状構造をもった板状結晶であって、この板状結晶粒が多数集合した二次粒子の形状は、球状、ほぼ球状あるいは楕円体状であるとともに、二次粒子の表面部分を構成するほとんどあるいはすべての板状結晶粒は、リチウムがインターカレート、デインターカレートする層状構造面が二次粒子の外側に向いている。

【0052】このため、この正極活物質粒子ではリチウムのインターカレート、デインターカレート反応が極めて円滑に進み、正極活物質の充放電容量を増大させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)本発明で用いる水酸化ニッケルの粒子構

造を示す電子顕微鏡写真

(B) 同部分拡大写真

【図2】本発明のニッケル酸リチウム粒子の代表的な表面状態を示す拡大モデル図

【図3】同ニッケル酸リチウムの粒子構造を示す電子顕微鏡写真

【図4】従来のニッケル酸リチウムの粒子構造を示す電子顕微鏡写真

【図5】(A) 従来の水酸化ニッケルの粒子構造を示す電子顕微鏡写真

(B) 同部分拡大写真

【図6】本発明で用いた簡易セルの断面図

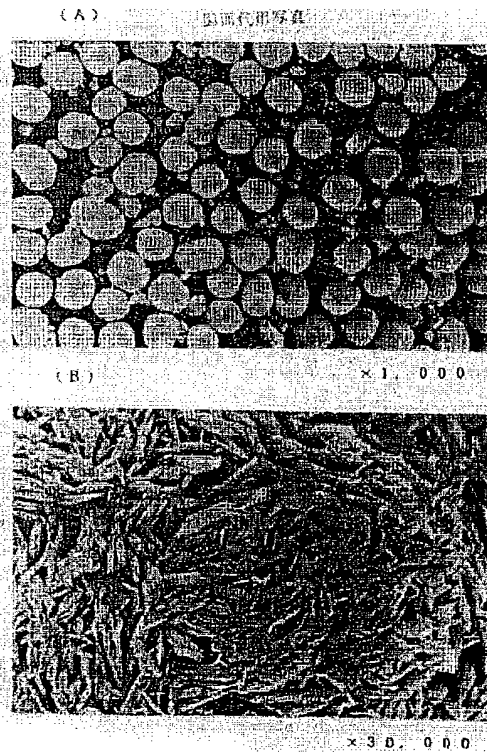
【図7】本発明と従来のニッケル酸リチウム粒子の平均粒子径と容量との関係を示す図

【図8】本発明と従来のニッケルマンガン酸リチウム粒子の平均粒子径と容量との関係を示す図

【図9】本発明で用いた円筒形電池の断面図

【図10】本発明のニッケルマンガン酸リチウムLiN

【図1】



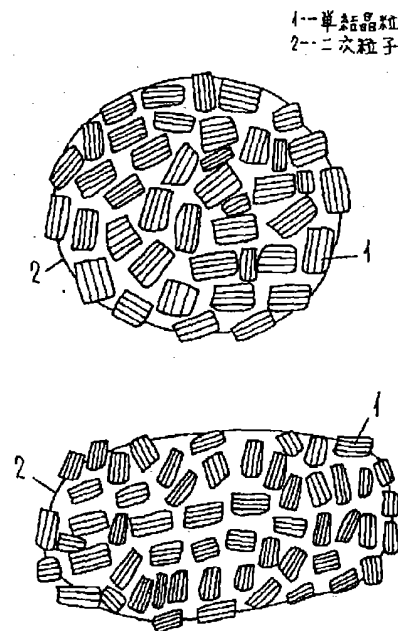
空流

$i(1-x)\text{Mn}_x\text{O}_2$ 粒子のマンガンの置換原子数 x と充放電サイクル寿命特性との関係を示す図

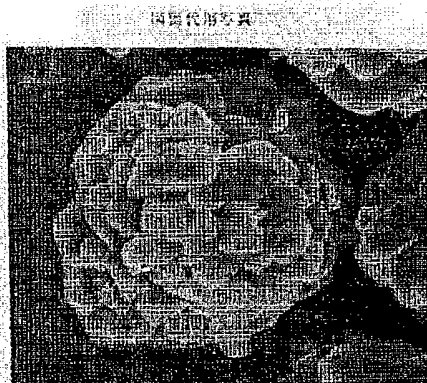
【符号の説明】

- 1 単結晶粒
- 2 二次粒子
- 3 試験極
- 4 対極
- 5 参照極
- 6 ガラス容器
- 7 電池ケース
- 8 封口板
- 9 絶縁パッキング
- 10 正極板
- 11 負極板
- 12 セパレータ
- 13 正極リード
- 14 負極リード

【図2】



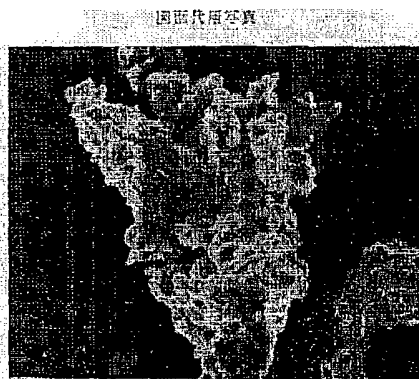
【図3】



× 10, 000

写真

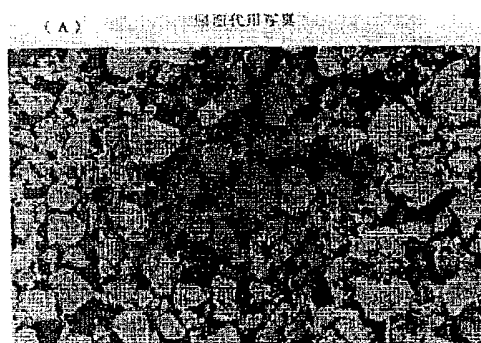
【図4】



× 2, 000

写真

【図5】



× 1, 000

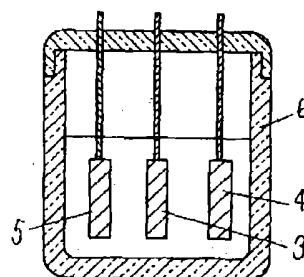


× 30, 000

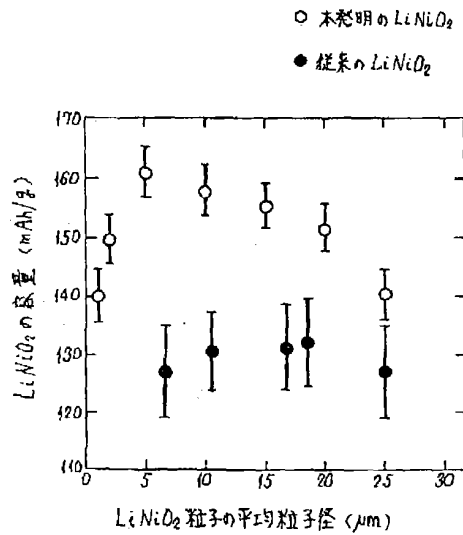
写真

【図6】

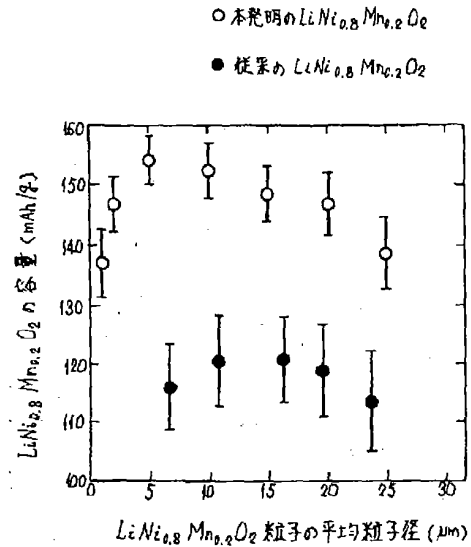
- 3--試験極
- 4--対極
- 5--参照極
- 6--ガラス容器



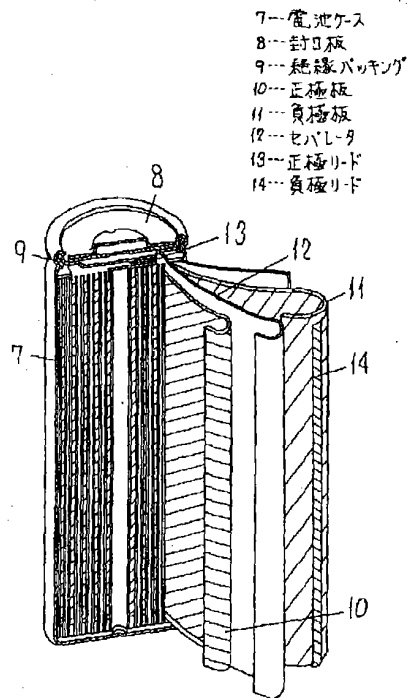
【図7】



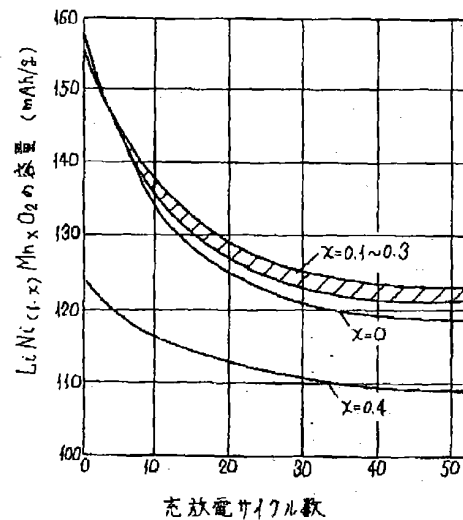
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内